

FILM ADHESIVE

Publication number: JP11335652

Publication date: 1999-12-07

Inventor: TAKAHAMA KEIZO

Applicant: SUMITOMO BAKELITE CO

Classification:

- International: C09J7/00; C08G73/10; C09J179/08; C09J7/00;
C08G73/00; C09J179/00; (IPC1-7): C09J179/08;
C08G73/10; C09J7/00

- european:

Application number: JP19980141469 19980522

Priority number(s): JP19980141469 19980522

Report a data error here

Abstract of JP11335652

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a film adhesive excellent in heat resistance and adhesion to inorganic materials and heat-resistant resin materials by mixing the solutions of two kinds of polyimide resins having specific structures with each other, casting the solution mixture and subsequently drying the cast film. **SOLUTION:** This film adhesive is obtained by mixing (A) the organic solvent solution of a polyimide resin comprising repeating units of formula I X1 comprises 5-40 mol.% of a group of formula II (R1 to R4 are each H, CH3 or the like), 50-95 mol.% of one to three kinds of divalent groups selected from a group of formula III [(n) is 1-50] or the like, and 0-40 mol.% of one or two kinds of divalent groups selected from a group of formula IV or the like; Y1 is one or two kinds of tetravalent groups selected from a group of formula V or the like} and having an imidation rate of $\geq 95\%$ with (B) the organic solvent solution of a polyimide resin comprising repeating units of formula VI (X2 comprises ≥ 60 mol.% of one to four kinds of divalent groups selected from a group of formula III or the like and 0-40 mol.% of one or two kinds of divalent groups selected from a group of formula IV or the like; Y2 is one or two kinds of tetravalent groups selected from a group of formula V or the like) and having an imidation rate of $\geq 95\%$ in a resin A/B weight ratio of 0.1-10, casting the mixture and subsequently drying the cast film.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

5/8

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335652

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 J 179/08

C 0 9 J 179/08

Z

C 0 8 G 73/10

C 0 8 G 73/10

C 0 9 J 7/00

C 0 9 J 7/00

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願平10-141469

(22) 出願日

平成10年(1998) 5月22日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 高浜 啓造

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

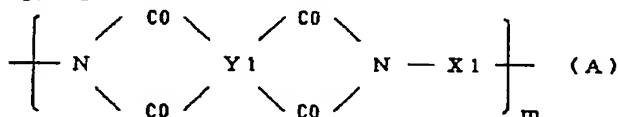
(54) 【発明の名称】 フィルム接着剤

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性に優れかつ無機材料および耐熱性樹脂材料に対する接着性の優れたフィルム接着剤を提供する。

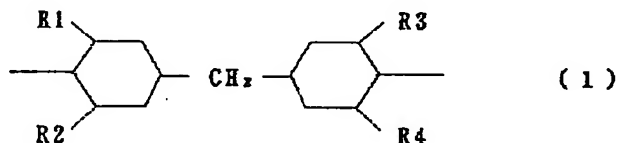
【解決手段】 一般式 (A) の繰り返し単位からなるイミド化率95%以上のポリイミド樹脂Aの有機溶媒溶液と一般式 (B) の繰り返し単位からなるイミド化率95%以上のポリイミド樹脂Bの有機溶媒溶液とをAとBの重量比A/Bが0.1~1.0となるように混合し流延、乾燥して得られるフィルム接着剤。

【化1】



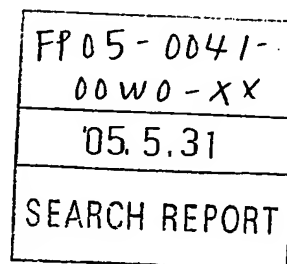
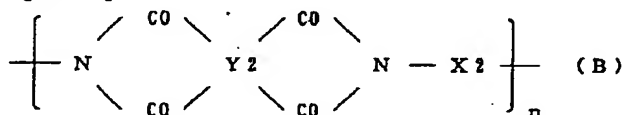
〔式中X1はその5~40モル%が構造式(1)である。〕

【化2】



R1~R4: H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅

【化11】

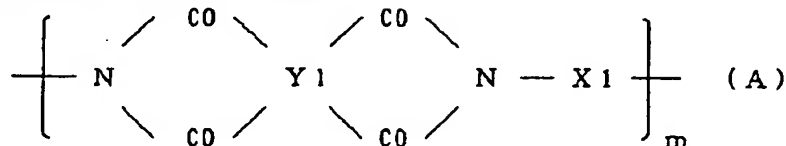


【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式（A）の繰返し単位からなるイミド化率95%以上のポリイミド樹脂Aの有機溶媒溶液と一般式（B）の繰返し単位からなるイミド化率95

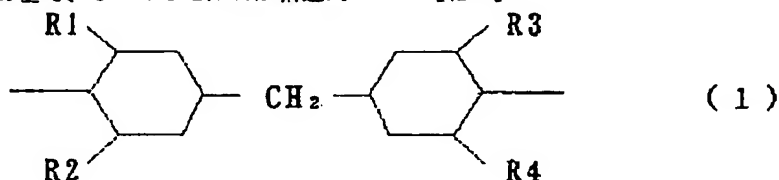
%以上のポリイミド樹脂Bの有機溶媒溶液とをAとBの重量比A/Bが0.1～10となるように混合し流延、乾燥して得られるフィルム接着剤。

【化1】



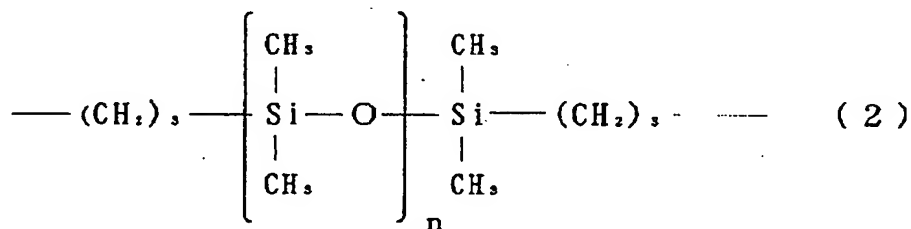
【式中X1はその5～40モル%が構造式（1）で、50（6）～（8）の中から選択された1～2種類の2価の0～95モル%が構造式（2）～（5）の中から選択された1～3種類の2価の基で、0～40モル%が構造式

【化2】



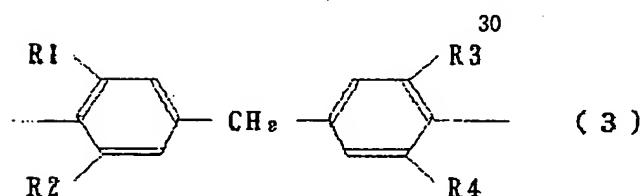
R1～R4 : H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅

【化3】



n : 1～50

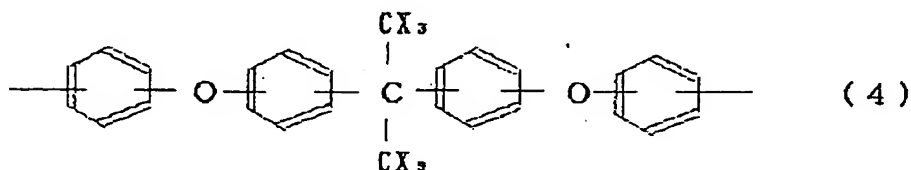
【化4】



R1～R4 : H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅

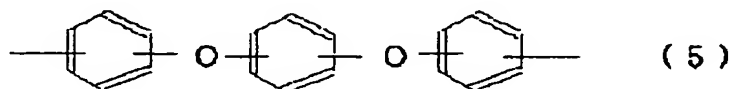
ただしR1～R4の内少なくとも1つはHでないものとする

【化5】

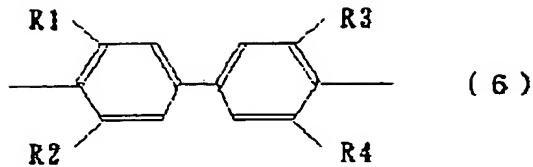


X : H, F

【化6】



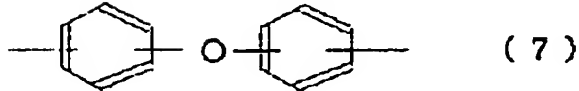
【化7】



$R1 \sim R4 : H, OH, OCH_3, OC_2H_5$

ただし $R1 \sim R4$ の内少なくとも 1 つは H でないものとする

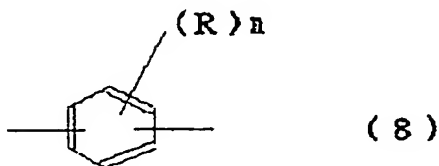
【化 8】



また Y1 は構造式 (9) ~ (13) の中から選択された 1 ~ 2 種類の 4 価の基である。

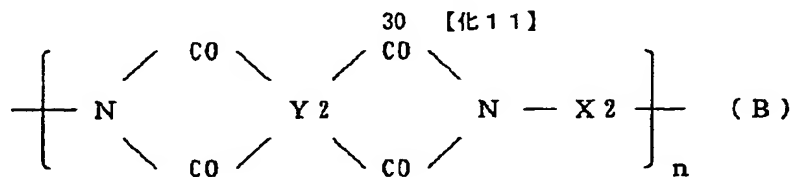
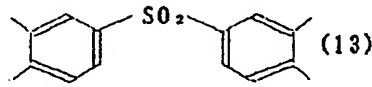
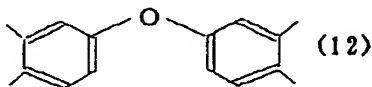
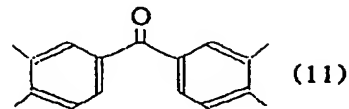
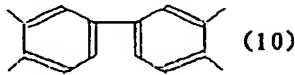
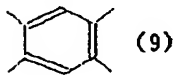
【化 10】

【化 9】



$R : H, CH_3, COOH$

$n : 1 \sim 4$



【式中 X2 は 60 モル % 以上が構造式 (2) ~ (5) の中から選択された 1 ~ 4 種類の 2 価の基で、0 ~ 40 モル % が構造式 (6) ~ (8) の中から選択された 1 ~ 2 種類の 2 価の基である。Y2 は構造式 (9) ~ (13) の中から選択された 1 ~ 2 種類の 4 価の基である。】

【請求項 2】 ポリイミド樹脂 A の X1 の 5 ~ 95 モル % が構造式 (2) である請求項 1 記載のフィルム接着剤。

【請求項 3】 ポリイミド樹脂 A の X1 の 10 ~ 95 モル % が構造式 (3) である請求項 1 記載のフィルム接着剤。

【請求項 4】 ポリイミド樹脂 A の X1 の 10 ~ 95 モル % が構造式 (4) である請求項 1 記載のフィルム接着剤。

【請求項 5】 ポリイミド樹脂 A の X1 の 10 ~ 95 モ

ル % が構造式 (5) である請求項 1 記載のフィルム接着剤。

【請求項 6】 ポリイミド樹脂 A の X1 の 1 ~ 30 モル % が構造式 (6) である請求項 1 記載のフィルム接着剤。

【請求項 7】 ポリイミド樹脂 B の X2 の 5 モル % 以上が構造式 (2) である請求項 1 記載のフィルム接着剤。

【請求項 8】 ポリイミド樹脂 B の X2 の 10 モル % 以上が構造式 (3) である請求項 1 記載のフィルム接着剤。

【請求項 9】 ポリイミド樹脂 B の X2 の 10 モル % 以上が構造式 (4) である請求項 1 記載のフィルム接着剤。

【請求項 10】 ポリイミド樹脂 B の X2 の 10 モル % 以上が構造式 (5) である請求項 1 記載のフィルム接着

剤。

【請求項11】 ポリイミド樹脂BのX2の1～30モル%が構造式(6)である請求項1記載のフィルム接着剤。

【請求項12】 ポリイミド樹脂AのY1および/またはポリイミド樹脂BのY2が構造式(10)と(11)からなり、そのモル比(10)/(11)が1～20である請求項1～11記載のフィルム接着剤。

【請求項13】 ポリイミド樹脂AのY1および/またはポリイミド樹脂BのY2が構造式(12)である請求項1～11記載のフィルム接着剤。

【発明の詳細な説明】

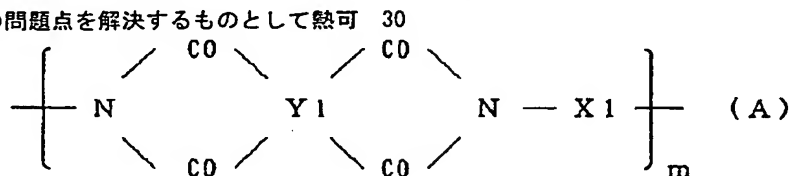
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は本発明は金属等の無機物およびポリイミド等の耐熱性樹脂に対する接着性に優れたフィルム接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、耐熱性の熱圧着可能なフィルム状接着剤としてはポリアミド系、ポリアミドイミド系等の熱可塑性の耐熱性樹脂を用いたものや、エポキシ系、フェノール系、アクリル系等の熱硬化性の耐熱性樹脂を用いたものが知られている。しかしポリアミド系、ポリアミドイミド系樹脂はアミド基の親水性のために吸水率が大きくなるという欠点を有し信頼性を必要とするエレクトロニクス用途に用いるには限界があった。また熱硬化性のものでは比較的低温で熱圧着が可能であるが耐熱性を得るためには硬化時間を長くもうける必要があり量産性が劣る、イオン性不純物が多い、加熱硬化時に多量の揮発分が発生するなどの欠点があった。

【0003】これらの問題点を解決するものとして熱可



【式中X1はその5～40モル%が構造式(1)で、50～95モル%が構造式(2)～(5)の中から選択された1～3種類の2価の基で、0～40モル%が構造式(6)～(8)の中から選択された1～2種類の2価の

塑性ポリイミド樹脂を用いた耐熱性接着剤が開発されている。この接着剤は主に金属、セラミック等の無機素材には優れた接着性、接着作業性を示すがポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、エポキシ、フェノール等の耐熱性樹脂に対する接着性は必ずしも充分とは言えなかった。例えば被着材の表面処理が必要であったり、接着フィルム中の残留溶媒を残しておかないと接着しない為接着時に溶剤乾燥の時間がかかる、前駆体であるアミド酸あるいは十分にイミド化されていない状態でないと接着力が弱くこの状態で接着しようとすると発泡やイミド化の為の時間がかかる等接着性と接着作業性の両立という面で必ずしも有利とは言えなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性に優れた無機材料および耐熱性樹脂材料に対する接着性の優れたフィルム接着剤を得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造のポリイミド樹脂有機溶媒溶液2種を溶液中で混合した後、流延、乾燥することで上記課題を解決することができることを見出し、本発明に到達したものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のポリイミド樹脂組成物は一般式(A)の繰り返し単位からなるポリイミド樹脂Aの有機溶媒溶液と一般式(B)の繰り返し単位からなるポリイミド樹脂Bの有機溶媒溶液とをAとBの重量比A/Bが0.1～1.0となるように混合して得られるポリイミド樹脂組成物である。

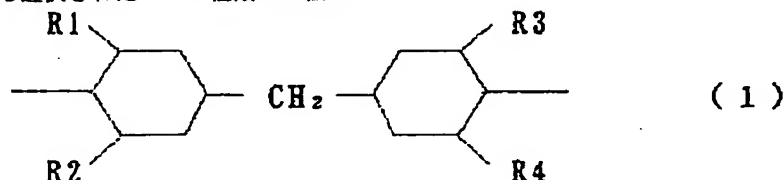
【0006】

【化1】

基である。

【0007】

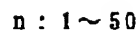
【化2】



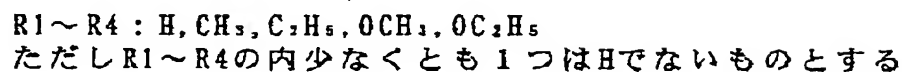
R1～R4: H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅

【0008】

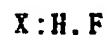
【化3】



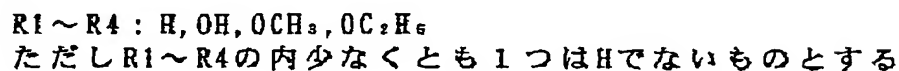
【化4】



【化5】



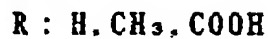
【化6】



【化8】



【化9】

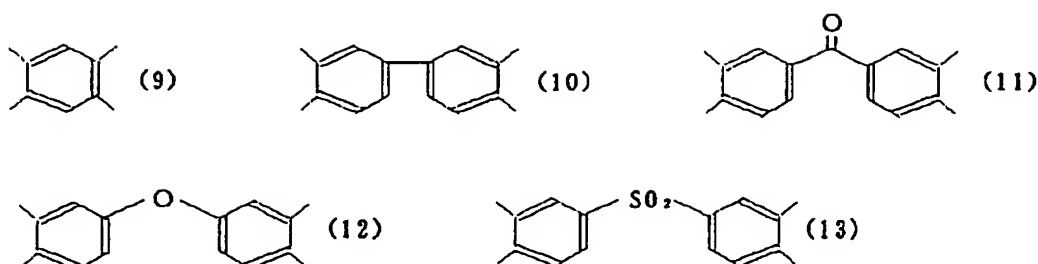


日：1~4

また Y1 は構造式 (9) ~ (13) の中から選択された 1 ~ 2 種類の 4 価の基である。

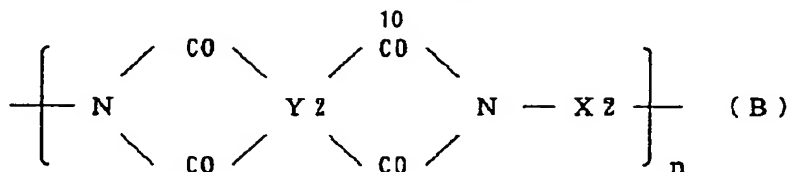
[0015]

【化 10】



【化11】

【0016】



【式中X2は60モル%以上が構造式(2)～(5)の中から選択された1～4種類の2価の基で、0～40モル%が構造式(6)～(8)の中から選択された1～2種類の2価の基である。Y2は構造式(9)～(13)の中から選択された1～2種類の4価の基である。】

20

【0017】ポリイミド樹脂Aはポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の耐熱性樹脂材料への接着性に優れたポリイミド樹脂である。脂環構造であるシクロヘキサン環を導入することが耐熱性樹脂への接着性を上げるのに効果的である。

【0018】ポリイミド樹脂Bは金属やセラミックなどの無機材料への接着性に優れたポリイミド樹脂である。

【0019】本発明ではポリイミド樹脂AおよびBを重量比A/Bが0.1～1.0の範囲でブレンドすることにより無機材料および耐熱性樹脂への接着性を両立した。混合比が前記の範囲から外れると無機材料あるいは耐熱性樹脂のいずれかへの密着性が低下し好ましくない。また本発明のフィルム接着剤はポリイミド樹脂以外の材料を含有しないため従来のポリイミド樹脂と同等の耐熱性を示す。

30

【0020】

【発明の実施の形態】本発明のポリイミド樹脂Aは一般式(14)で表されるジアミンと一般式(15)で表されるテトラカルボン酸二無水物を反応させたポリアミド酸を有機溶媒溶液中で脱水閉環せしめることにより合成できる。

【0021】

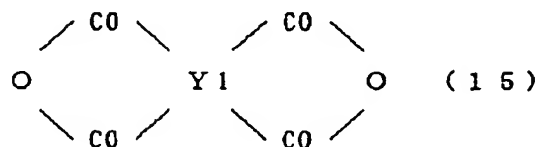
【化12】



【式中X1は一般式(A)のX1に相当する】

【0022】

【化13】



【式中Y1は一般式(A)のY1に相当する】

【0023】同様にしてポリイミド樹脂Bも一般式(16)で表されるジアミンと一般式(17)で表される酸二無水物から合成可能である。

【0024】

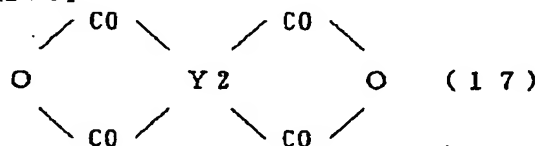
【化14】



【式中X2は一般式(B)のX2に相当する】

【0025】

【化15】



【式中Y2は一般式(B)のY2に相当する】

【0026】またジアミンの代わりにジイソシアネートを用い脱炭酸反応を行うことによっても合成可能である

【0027】一般式(14)のX1が一般式(1)であるジアミンは4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラエチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメトキシジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエトキシジシクロヘキシルメタン等であり耐熱性樹脂への接着性に寄与する。その量比は全アミン成分中の5モル%より少ないと効果が

得られない。特に耐熱性樹脂との密着性を重視する分野においてはポリイミド樹脂Aに用いる全アミン成分の15モル%以上であることが好ましい。また40モル%より多くなると溶液がゲル化するなど保存性が悪くなるため好ましくない。中でも4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンを用いることは接着性、耐熱性の両面から好ましい。

【0028】一般式(14)のX1あるいは一般式(16)のX2が一般式(2)であるジアミンは1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシロキサンやα, ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンであり得られたポリアミド酸およびポリイミド樹脂の有機溶剤への溶解性、熱可塑性、接着性に寄与する。またこれらのジアミンを用いることによってガラス転移温度を低くすることが可能で特に低温接着が必要な用途に適している。その量比は溶解性、熱可塑性の点から全アミン成分の5モル%以上用いる事が好ましい。耐熱性の点から考えると5~50モル%の範囲で用いることがより好ましい。特に1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシロキサンを用いた場合には耐熱性を損なわずに溶解性、熱可塑性、接着性を向上する事が可能である。

【0029】一般式(14)のX1あるいは一般式(16)のX2が一般式(3)であるジアミンは、4, 4'-メチレンジーオートルイジン、4, 4'-メチレンジー2, 6-キシリジン、4, 4'-メチレンジー2, 6-ジエチルアニリン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン等であって得られたポリアミド酸およびポリイミド樹脂の有機溶剤への溶解性および耐熱性に寄与する。またこの構造のジアミンを用いることによって250℃以上のガラス転移温度を持つ有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を容易に合成することが可能であり特に高温での弾性率が要求される用途に適している。その量比は溶解性、耐熱性の面から全アミン成分の10モル%以上用いることが好ましい。またR1~R4が全て水素原子である4, 4'-ジアミノジフェニルメタンはポリイミド樹脂の有機溶剤への溶解性を大幅に低下させるため用いることが出来ない。

【0030】一般式(14)のX1あるいは一般式(16)のX2が一般式(4)であるジアミンは2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン等であり得られたポリアミド酸およびポリイミド樹脂の溶解性、接着性に寄与する。その量比は溶解性、耐熱性の点から全アミン成分の10モル%以上用いることが好ましい。

【0031】一般式(14)のX1あるいは一般式(16)のX2が一般式(5)であるジアミンは1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等であり得られたポリアミド酸およびポリイミド樹脂の溶解性、耐熱性に寄与する。その量比は溶解性、耐熱性の点から全アミン成分の10モル%以上用いることが好ましい。特に1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを用いると溶解性、接着性を向上させる事ができて好ましい。

【0032】一般式(14)のX1あるいは一般式(16)のX2が一般式(6)であるジアミンは3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル等であり得られたポリイミド樹脂の接着性に寄与する。その量比は接着性の点から全アミン成分の1モル%以上用いる事が好ましいが30モル%以上になると有機溶媒への溶解性が低下するため好ましくない。特に3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルを用いると初期の接着性が向上すると同時に加熱処理や吸湿処理などの加速試験を行っても接着力が低下せず信頼性が向上するため好ましい。

【0033】一般式(14)のX1あるいは一般式(16)のX2が一般式(7)および(8)であるジアミンは3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノトルエン、4, 6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2, 4, 6-トリメチル-m-フェニレンジアミン、3, 5-ジアミノ安息香酸等であり特に耐熱性が要求される用途に用いる事が出来る。ただし全アミン成分中の40モル%以上になると有機溶媒への溶解性が低下するため好ましくない。

【0034】ポリイミド樹脂Aにおいて溶解性の点からX1の50モル%以上が構造式(2)~(5)の中から選ばれた2個の基である必要がある。また同じ理由から構造式(6)~(8)の中から選ばれた2個の基の合計がX1の40モル%を超えてはならない。

【0035】同じく溶解性の点からポリイミド樹脂Bにおいても(6)~(8)の中から選ばれた2個の基の合計がX2の40モル%を超えてはならず(2)~(5)の中から選択された2個の基の合計がX2の60モル%以上必要である。

【0036】本発明で用いる酸二無水物は無水ピロメリット酸(以下PMDAと略す)、3, 3', 4, 4'-

10

20

30

40

50

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下BPDAと略す）、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下BTDAと略す）、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物（以下ODPAと略す）、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（以下DSDAと略す）である。特に耐熱性と接着性が要求される用途にはBPDAとBTDAを併用することが好ましいその量比はBPDAとBTDAのモル比BPDA/BTDAが1~20の範囲であることが好ましい。この量比よりも大きくても小さくても出来たポリイミド樹脂の溶解性が低下して好ましくない。また特に低温接着性が要求される用途においてはODPAを用いることが好ましい。

【0037】重合反応における酸性分とアミン成分の当量比は、得られるポリアミック酸の分子量を決定する重要な因子である。ポリマの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることはよく知られている。数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。従って、実用的に優れた強度を得るためにはある程度高分子量で有ることが必要である。本発明では酸性分とアミン成分の当量比 r が $0.95 \leq r \leq 1.05$ のモル比であることが好ましい。また $0.97 \leq r \leq 1.03$ の範囲であることは機械的強度および耐熱性の両面からより好ましい。

【0038】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われる。非プロトン性極性溶媒は、N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N, N-ジメチルアセトアミド（DMAC）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、テトラヒドロフラン（THF）、ジグライム、シクロヘキサノン、ガンマーブチロラクトン（GBL）、1, 4-ジオキサン（1, 4-DO）などである。非プロトン性極性溶媒は、一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用しても良い。トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素が良く使用される。混合溶媒における非極性溶媒の割合は、30重量%以下であることが好ましい。これは非極性溶媒が30重量%以上では溶媒の溶解力が低下しポリアミック酸が析出する恐れがあるためである。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、良く乾燥したジアミン成分を脱水精製した前述反応溶媒に溶解し、これに閉環率98%、より好ましくは99%以上の良く乾燥したテトラカルボン酸二無水物を添加して反応を進める。

【0039】このようにして得たポリアミック酸溶液は、続いて有機溶剤中で加熱脱水環化してイミド化しポリイミドにする。イミド化反応によって生じた水は閉環反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系中に加えて共沸させてディーン・スターク（Dean-Stark）管

などの装置を使用して系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としてはジクロルベンゼンが知られているが、エレクトロニクス用としては塩素成分が混入する恐れがあるので、好ましくは前記芳香族炭化水素を使用する。また、イミド化反応の触媒として無水酢酸、 β -ピコリン、ピリジンなどの化合物を使用することは妨げない。

【0040】本発明においてイミド閉環は程度が高いほど良く、イミド化率が低いと使用時の熱でイミド化が起こり水が発生して好ましくないため、95%以上、より好ましくは98%以上のイミド化率が達成されていることが望ましい。混合前のポリイミド樹脂A、Bのいずれかのイミド化率が95%より低いと無機物および耐熱性樹脂への接着性が低下するため好ましくない。このメカニズムは説明されてはいないが、フィルム接着剤中のポリイミドA、Bの相構造が変化するためだと考えられる。

【0041】本発明では得られたポリイミド樹脂溶液はそのまま用いることができる。またこの溶液を貧溶媒中に投入してポリイミド樹脂を再沈殿析出させて未反応モノマーを除去精製し、乾燥させたものを再び有機溶剤に溶解し用いることも可能である。特に揮発分や不純物、異物などを嫌う用途においてはそのようにして製造したポリイミド溶液を濾過して用いることが好ましい。

【0042】2種のポリイミド樹脂の混合は溶液中で攪拌することによって容易に出来るが、この場合使用する溶媒は両方のポリイミド樹脂を溶解するものでなければならない。

【0043】樹脂溶液にはフィルムの表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加することができる。また、溶剤の蒸発速度を調節するために均一に溶解する範囲で芳香族炭化水素系溶剤を使用することもできる。

【0044】本発明において樹脂溶液をフィルム接着剤とするには、樹脂溶液を流延あるいは塗布して得られ、例えば耐熱性フィルム基材を支持体として用い、その片面または両面に同様にフィルム層を形成させ、支持体と共にフィルム接着剤としたり、ロールや金属シート、ポリエステルシートなどの離型シートの上にフローコーター、ロールコーターなどによりフィルムを形成させ、加熱乾燥後、剥離して単層のフィルム接着剤とするなどの方法で得ることができる。本発明において使用する耐熱性フィルム基材は、ポリイミド樹脂フィルムが熱膨張係数が小さく温度変化に対する寸法安定性に優れていること、可撓性に富み取り扱い易いこと、本発明の樹脂との密着力が優れている点で好ましい。特にガラス転移温度350℃以上のポリイミド樹脂は、塗布ワニスを乾燥する工程での作業性、安定性の点で優れている。

【0045】また単層のフィルム接着剤製造に用いるベースフィルムには離型剤および基材の耐熱性が乾燥温度以上であることが要求される。基材は、ポリエチレンテ

10

20

30

40

50

レフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、アルミ箔、又はステンレスフィルムが好ましい。離型剤は炭化水素系のもものでは耐熱が不十分でありシリコーン、シリコーン変成エポキシ、フッ素樹脂などの耐熱樹脂が好ましい。樹脂ワニスの塗布・乾燥は、フローコーター、ロールコーターなどの塗布設備と熱風乾燥炉を組み合わせた装置などを用いることができる。樹脂ワニスを支持体に塗工後、熱風乾燥炉に導きワニスの溶剤を揮散させるに十分な温度と風量で乾燥する。本発明のフィルム接着剤の使用法は特に限定されるものではないが、所定の形状に切断して加熱したヒートブロックで熱圧着して接着するなど、接着テープとして使用することができる。

【0046】本発明のフィルム接着剤は、特定構造のほぼ完全にイミド化されたポリイミド樹脂を主たる構成成分とするフィルム接着剤である。2種類の構造の異なる溶剤可溶性ポリイミド樹脂を溶液中で混合しフィルム化する事によってそれぞれのポリイミド樹脂の優れた点を引き出すことが可能になった。金属、セラミック等の無機物やポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、エポキシ、フェノール等の耐熱性樹脂等、様々な被着剤に対して接着性に優れた汎用性の高いフィルム接着剤である。また本発明のフィルム接着剤は熱可塑性であるために1秒以内の短時間での熱圧着が可能であり化学反応を伴う熱硬化性接着剤に比べると大幅に接着作業性に優れたものである。またフィルム状であるため接着作業性、接着部の寸法精度に優れている。

【0047】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお実施例及び比較例における略号は以下の通りである。

PI: ポリイミド

PAA: ポリアミド酸

HM: 4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン

MHM: 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン

APDS: 1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシロキサン

APPS: α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(平均分子量837)

MDT: 4, 4'-メチレンジーオ-トルイジン

MDX: 4, 4'-メチレンジー2, 6-キシリジン

DDM: 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

BAPP: 2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン
APB: 1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン

HAB: 3, 3'-ジヒドロキシー4, 4'-ジアミノビフェニル

34'DDE: 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル
25DPX: 2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン

BPDA: 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

BTDA: 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

ODPA: 4, 4'-オキシジフタル酸二無水物

DSDA: 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

PMDA: 無水ピロメリット酸

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

DMAc: N, N-ジメチルアセトアミド

GBL: ガンマブチロラクトン

【0048】(ポリイミド樹脂PI-1の合成) 乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに脱水精製したGBL 349.5gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜた。次にアミン成分であるAPDS 34.792g(0.060モル)とHM 12.380g(0.14モル)を投入し、系を60℃に加熱し均一になるまでかき混ぜた。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、酸成分であるODPA 62.044g(0.2モル)を粉末状のまま10分間かけて添加し、その後5時間攪拌を続けポリアミド酸溶液を得た。この間フラスコは5℃に保った。その後、窒素ガス導入管と冷却器を外し、トルエンを満たしたディーン・スターク管をフラスコに装着し、系にトルエン 87.4gを添加した。氷水浴から油浴に替えて系を加熱し発生する水を系外に除いた。4時間加熱したところ、系からの水の発生は認められなくなった。冷却後この反応溶液を大量のメタノール中に投入しポリイミド樹脂を析出させた。固形分を濾過後、80℃で12時間減圧乾燥して固形樹脂を得た。KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定したところ、環状イミド結合に由来する5.60 μ mの吸収を認めたが、アミド結合に由来する6.06 μ mの吸収を認めることができず、この樹脂はほぼ100%イミド化していることが確認できた。

【0049】(ポリイミド樹脂PI-2~35、101、102の合成) 第1表のアミン成分と酸成分の配合で前記のPI-1の合成と同様の方法でPI-2~35、101、102の合成を行った。これらのポリイミド樹脂もPI-1と同様にほぼ100%イミド化していることが確認できた。

【0050】

【表1】

第1表-1

PI-No.		PI-1		PI-2		PI-3		PI-4		PI-5	
原料と モル比	アミン 成分	HM	30	HM	40	MHM	20	HM	5	MHM	30
		APDS	70	APPS	60	APDS	60	MDX	95	MDT	70
						25DPX	20				
	酸成分	ODPA	100	BPDA	50	DSDA	100	ODPA	90	BPDA	95
				BTDA	50			PMDA	10	BTDA	5
当量比(酸/アミン)		1		0.96		0.98		1.01		0.98	
溶媒		GBL		DMAc		NMP		NMP		NMP	

第1表-2

PI-No.		PI-6		PI-7		PI-8		PI-9		PI-10	
原料と モル比	アミン 成分	HM	10	MHM	10	HM	40	HM	15	HM	40
		MDX	88	BAPP	90	BAPP	60	BAPP	55	APB	60
		34' DDE	2					HAB	30		
	酸成分	ODPA	100	BPDA	70	ODPA	100	DSDA	50	ODPA	100
				BTDA	30			BTDA	50		
当量比(酸/アミン)		1.05		1.02		0.98		0.95		0.98	
溶媒		GBL		NMP		NMP		NMP		NMP	

第1表-3

PI-No.		PI-11		PI-12		PI-13		PI-14		PI-15	
原料と モル比	アミン 成分	HM	5	MHM	10	HM	25	MHM	35	HM	5
		APB	80	APPS	10	APDS	50	APPS	30	APDS	5
		HAB	15	MDT	80	MDX	25	MDT	33	BAPP	90
								HAB	2		
	酸成分	BPDA	60	ODPA	100	DSDA	100	BPDA	80	BPDA	70
		BTDA	40					BTDA	20	BTDA	30
当量比(酸/アミン)		0.98		1.01		1		1.03		0.99	
溶媒		DMAc		GBL		NMP		NMP		DMAc	

第1表-4

PI-No.		PI-16		PI-17		PI-18		PI-19		PI-20	
原料と モル比	アミン 成分	MHM	40	HM	10	HM	20	HM	25	HM	20
		APPS	30	APDS	10	APPS	40	APDS	20	APDS	20
		BAPP	20	APB	80	APB	10	MDX	40	MDX	40
		25DPX	10			34' DDE	30	BAPP	15	APB	20
	酸成分	ODPA	100	ODPA	100	BPDA	90	BPDA	90	ODPA	100
						DSDA	10	BTDA	10		
当量比(酸/アミン)		1.02		0.98		0.95		0.98		1	
溶媒		NMP		NMP		NMP		NMP		NMP	

第1表-5

PI-No.		PI-21		PI-22		PI-23		PI-24		PI-25	
原料と モル比	アミン 成分	APDS	100	MDX	100	MDT	60	BAPP	100	BAPP	70
						HAB	20			34' DDE	30
						25DPX	20				
	酸成分	BPDA	70	ODPA	100	DSDA	100	ODPA	100	BPDA	80
		BTDA	30							PMDA	20
当量比(酸/アミン)		1		0.98		1.05		0.98		0.96	
溶媒		GBL		NMP		DMAc		NMP		NMP	

第1表-6

PI-No.		PI-26		PI-27		PI-28		PI-29		PI-30	
原料と モル比	アミン 成分	APB	100	APPS	30	APDS	50	APPS	60	APDS	20
				MDX	50	MDX	50	BAPP	40	BAPP	65
				MDT	20					HAB	15
	酸成分	BPDA	100	DSDA	50	ODPA	100	BPDA	70	ODPA	100
				BTDA	50			BTDA	30		
当量比(酸/アミン)		0.99		1		0.97		0.98		1.04	
溶媒		GBL		DMAc		NMP		NMP		GBL	

第1表-7

PI-No.		PI-31		PI-32		PI-33		PI-34		PI-35	
原料と モル比	アミン 成分	APDS	30	BAPP	50	BAPP	60	APDS	15	APPS	15
		APB	70	APB	50	APB	20	BAPP	65	MDX	50
						HAB	20	25DPX	20	BAPP	35
	酸成分	ODPA	100	BPDA	70	DSDA	100	BPDA	70	ODPA	80
				BTDA	30			BTDA	30	PMDA	20
当量比(酸/アミン)		1		0.97		1.02		0.98		1	
溶媒		NMP		NMP		DMAc		NMP		NMP	

第1表-8

PI-No.		PI-101		PI-102		PI-103		PI-104		PI-105	
原料と モル比	アミン 成分	HM	3	HM	4	HM	50	MHM	20	HM	5
		MDX	97	APB	80	BAPP	50	APDS	40	BAPP	50
				HAB	16			25DPX	40	HAB	30
										34' DDE	15
	酸成分	ODPA	90	BPDA	60	ODPA	100	DSDA	100	DSDA	50
		PMDA	10	BTDA	40					BTDA	50
当量比(酸/アミン)		1.01		0.98		0.98		0.98		0.95	
溶媒		NMP		DMAc		NMP		NMP		NMP	

第1表-9

PI-No.		PI-106		PI-107		PI-108		PI-109		PI-110	
原料と モル比	アミン 成分	BAPP	30	APDS	15	APPS	15	HM	30	BAPP	50
		APB	20	MDX	40	DDM	50	APDS	70	APB	50
		HAB	50	34' DDE	45	BAPP	35				
	酸成分	DSDA	100	BPDA	70	ODPA	80	ODPA	100	BPDA	70
				BTDA	30	PMDA	20			BTDA	30
当量比(酸/アミン)		1.02		0.98		1		1		0.97	
溶媒		DMAc		NMP		NMP		GBL		NMP	

【0053】

【表4】

第1表-10

PI-No.		PAA-1		PAA-2	
原料と モル比	アミン 成分	HM	25	BAPP	100
		APDS	20		
		MDX	40		
		BAPP	15		
	酸成分	BPDA	90	ODPA	100
		BTDA	10		
当量比(酸/アミン)		0.98		0.98	
溶媒		NMP		NMP	

【0054】(ポリイミド樹脂PI-103~108の合成) 第1表に示す配合にてPI-1と同様の方法でPI-103~108の合成を試みた。

【0055】(ポリイミド樹脂PI-109の合成) 乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに脱水精製したGBL349.5gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜた。次にアミン成分であるAPDS34.792g(0.060モル)とHM12.380g(0.14モル)を投入し、系を60℃に加熱し均一になるまでかき混ぜた。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、酸成分であるODPA62.044g(0.2モル)を粉末状のまま10分間かけて添加し、その後5時間攪拌を続けポリイミド酸溶液を得た。この間フラスコは5℃に保った。その後、窒素ガス導入管と冷却器を外し、トルエンを満たしたディーン・スターク管をフラスコに装着し、系にトルエン87.4gを添加した。氷水浴から油浴に替えて系を加熱し発生する水を系外に除いた。2時間加熱したところで脱水反応は終了していなかったが冷却した。冷却後この反応溶液を大量のメタノール中に投入しポリイミド樹脂を析出させた。固形分を濾過後、80℃で12時間減圧乾燥して固形樹脂を得た。KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定したところ、環状イミド結合に由来する5.60μmの吸収およびアミド結合に由来する6.06μmが観測され吸光度の比から計算するとこの樹脂のイミド化率は約75%であった。

【0056】(ポリイミド樹脂PI-110の合成) 第1表に示す配合にて前記のPI-109の合成と同様の方法でPI-110の合成を行った。同様の評価を行ったところこの樹脂のイミド化率は約80%であった。

【0057】(ポリイミド酸樹脂PAA-1の合成) 乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに脱水精製したNMP355.6gを入れ、

窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜた。次にアミン成分であるMDX20.350g(0.080モル)、HM10.317g(0.05モル)、BAPP12.315g(0.030モル)、APDS9.941g(0.04モル)を投入し、系を60℃に加熱し均一になるまでかき混ぜた。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、酸成分であるBPDA51.900g(0.176モル)、BTDA6.316g(0.020モル)を粉末状のまま10分間かけて添加し、その後5時間攪拌を続け均一なポリイミド酸溶液を得た。

【0058】(ポリイミド酸樹脂PAA-2の合成) 第1表のに示す配合にて前記のPAA-1の合成と同様の方法でPAA-2の合成を行った。

【0059】(実施例1) ガラス製フラスコにポリイミド樹脂PI-1溶液(固形分濃度20%)20gとPI-22溶液(固形分濃度20%)180gを入れ十分に攪拌し均一なブレンド溶液を得た。この溶液をリバースロールコーターでポリイミドフィルム(商品名ユービレックスSGA、厚み50μm、宇部興産株式会社製)に塗布し、250℃で30分乾燥し接着剤層の厚みが約30μmのフィルム接着剤を得た。このフィルム接着剤をステンレスの1種である42アロイのプレートに熱圧着して試験片を作製した。接着温度は320℃。圧着時間は1秒、接着面にかかる圧力は4kgf/cm²であった。この試験片の180度ピール強度は1.7kgf/cmであった。全く同じ条件で無機材料である銅箔、アルミ箔、シリコンウエハ、有機耐熱性材料であるポリイミドフィルム(商品名カプトンK、東レ・デュポン(株)社製)およびポリイミド半導体保護膜(商品名スミレジンエクセルCRC、住友ベークライト(株)社製)および熱硬化性の樹脂としてフェノール樹脂(商品名スミライトレジンプR、住友デュレズ(株)社製)の硬化樹脂板とエポキシ樹脂(商品名エビコート、油化シェルエポキシ(株)社製)の硬化樹脂板への接着試験を行った。その結果を第2表に示す。全ての被着剤に対して1.0kgf/cm以上の強い接着力を示し無機、有機材料への接着性を両立していることが分かる。

【0060】(実施例2~44) 実施例1と同様の方法を用い第2表に示したポリイミド樹脂の組み合わせと量比で実施例2~44のフィルム接着剤を作成した。実施例1と同様の接着評価を行った結果を第2表に示す。全ての配合が全ての被着剤に対し良好な接着性を示した。

【0061】

【表5】

第2表-1

		実 施 例									
		1		2		3		4		5	
配合	PI-No.	PI-1	PI-22	PI-1	PI-22	PI-1	PI-22	PI-1	PI-22	PI-2	PI-21
	混合比 (wt%)	10	90	50	50	90	10	50	50	80	20
t [*] -R強度 (kgf/cm)	対427D4	1.70		1.50		1.20		2.00		2.50	
	対銅箔	1.20		1.00		0.90		1.60		2.00	
	対743箔	1.70		1.50		1.00		1.80		2.30	
	対シリコンエ	1.20		1.00		0.90		1.60		1.80	
	対カプト	1.30		1.50		1.80		1.60		2.20	
	対CRC	1.50		1.70		2.00		1.70		2.20	
	対PR	1.50		1.80		2.10		1.70		2.20	
	対エポト	2.00		2.30		2.50		2.00		3.00	

第2表-2

		実 施 例									
		6		7		8		9		10	
配合	PI-No.	PI-3	PI-24	PI-4	PI-24	PI-5	PI-21	PI-5	PI-22	PI-5	PI-24
	混合比 (wt%)	50	50	20	80	50	50	50	50	50	50
t [*] -R強度 (kgf/cm)	対427D4	2.10		2.00		2.60		1.30		2.20	
	対銅箔	1.50		1.70		2.10		1.00		2.00	
	対743箔	1.90		2.00		2.40		1.20		2.00	
	対シリコンエ	1.70		1.70		1.80		1.00		1.90	
	対カプト	1.10		0.90		1.20		1.30		1.40	
	対CRC	1.30		1.00		1.40		1.30		1.40	
	対PR	1.30		1.00		1.30		1.30		1.30	
	対エポト	1.50		1.30		1.60		1.50		1.60	

第2表-3

		実 施 例									
		11		12		13		14		15	
配合	PI-No.	PI-5	PI-26	PI-5	PI-30	PI-6	PI-23	PI-7	PI-27	PI-8	PI-21
	混合比 (wt%)	50	50	50	50	10	90	60	40	20	80
t [*] -R強度 (kgf/cm)	対427D4	2.70		2.60		1.10		1.30		2.60	
	対銅箔	2.00		1.90		1.00		1.20		2.20	
	対743箔	2.40		2.20		1.00		1.30		2.40	
	対シリコンエ	2.00		2.10		1.00		1.20		2.00	
	対カプト	1.20		1.30		0.90		1.00		2.10	
	対CRC	1.40		1.30		1.00		1.10		2.00	
	対PR	1.30		1.20		1.00		1.10		2.10	
	対エポト	1.50		1.60		1.10		1.30		2.70	

第2表-4

		実 施 例									
		16		17		18		19		20	
配合	PI-No.	PI-8	PI-28	PI-8	PI-29	PI-8	PI-32	PI-8	PI-33	PI-9	PI-28
	混合比(wt%)	20	80	20	80	20	80	20	80	20	80
ビ-ル強度 (kgf/cm)	対427Df	2.20	2.70	2.40	2.50	2.20	2.20	2.30	2.30	2.20	2.20
	対銅箔	2.00	2.30	2.20	2.30	2.20	2.30	2.30	2.30	1.90	1.90
	対7μm箔	2.00	2.20	2.00	2.30	2.00	2.30	2.30	2.30	2.00	2.00
	対シリコンIA	1.80	1.80	2.10	2.00	2.10	2.00	2.00	2.00	1.80	1.80
	対アブソ	2.00	1.90	1.90	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.40	1.40
	対CRC	2.00	2.10	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.50	1.50
	対PR	2.00	2.10	2.00	2.10	2.00	2.10	2.10	2.10	1.50	1.50
	対比コト	2.60	2.70	2.70	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	1.80	1.80

第2表-5

		実 施 例									
		21		22		23		24		25	
配合	PI-No.	PI-10	PI-26	PI-10	PI-31	PI-11	PI-21	PI-11	PI-25	PI-11	PI-34
	混合比(wt%)	50	50	50	50	80	20	80	20	40	60
ビ-ル強度 (kgf/cm)	対427Df	2.60	2.70	2.10	1.30	2.00	2.00	1.30	1.30	2.00	2.00
	対銅箔	2.20	2.30	2.00	1.20	1.80	1.80	1.20	1.20	1.80	1.80
	対7μm箔	2.20	2.20	2.00	1.20	1.70	1.70	1.20	1.20	1.70	1.70
	対シリコンIA	2.00	2.10	1.90	1.20	1.50	1.50	1.20	1.20	1.50	1.50
	対アブソ	2.10	2.00	1.20	1.30	1.20	1.20	1.30	1.30	1.20	1.20
	対CRC	2.20	2.10	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
	対PR	2.20	2.20	1.30	1.40	1.30	1.30	1.40	1.40	1.30	1.30
	対比コト	2.80	2.70	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.60	1.60

第2表-6

		実 施 例									
		26		27		28		29		30	
配合	PI-No.	PI-12	PI-22	PI-12	PI-35	PI-13	PI-23	PI-14	PI-32	PI-15	PI-21
	混合比(wt%)	90	10	60	40	30	70	50	50	80	20
ビ-ル強度 (kgf/cm)	対427Df	1.10	1.30	1.20	2.00	2.40	2.40	1.10	1.10	2.20	2.20
	対銅箔	0.90	1.20	1.00	1.80	2.20	2.20	0.90	0.90	1.90	1.90
	対7μm箔	1.00	1.10	1.10	1.80	2.20	2.20	1.00	1.00	1.90	1.90
	対シリコンIA	0.90	1.00	1.00	1.70	1.90	1.90	0.90	0.90	1.60	1.60
	対アブソ	1.00	0.90	1.30	1.70	1.50	1.50	1.00	1.00	1.60	1.60
	対CRC	1.10	1.00	1.20	1.80	1.60	1.60	1.10	1.10	1.60	1.60
	対PR	1.20	1.00	1.30	1.80	1.60	1.60	1.20	1.20	1.60	1.60
	対比コト	1.40	1.20	1.50	2.00	1.80	1.80	1.40	1.40	1.80	1.80

第2表-7

		実 施 例									
		31		32		33		34		35	
配合	PI-No.	PI-15	PI-22	PI-15	PI-24	PI-15	PI-26	PI-15	PI-29	PI-15	PI-31
	混合比(wt%)	80	20	80	20	80	20	80	20	80	20
ビ-ル強度 (kgf/cm)	対427Df	1.20		2.00		2.40		2.30		2.50	
	対銅箔	1.00		1.50		2.10		2.00		2.10	
	対7μm箔	0.90		1.70		2.20		2.20		2.30	
	対シリコンエ	0.90		1.60		2.00		2.10		2.20	
	対カプトン	1.30		1.20		1.30		1.20		1.30	
	対CRC	1.40		1.50		1.50		1.60		1.50	
	対PR	1.40		1.50		1.40		1.60		1.50	
	対エポト	1.60		1.80		1.60		1.80		1.80	

第2表-8

		実 施 例									
		36		37		38		39		40	
配合	PI-No.	PI-16	PI-26	PI-17	PI-32	PI-18	PI-24	PI-19	PI-24	PI-19	PI-34
	混合比(wt%)	50	50	70	30	10	90	50	50	20	80
ビ-ル強度 (kgf/cm)	対427Df	2.50		1.90		2.20		2.00		2.30	
	対銅箔	2.20		1.80		2.00		1.90		2.10	
	対7μm箔	2.10		1.70		2.00		1.90		2.10	
	対シリコンエ	2.00		1.60		1.90		1.90		2.00	
	対カプトン	2.00		1.60		1.00		1.40		1.30	
	対CRC	1.90		1.80		1.10		1.60		1.50	
	対PR	2.00		1.80		1.10		1.60		1.50	
	対エポト	2.50		2.00		1.30		1.80		1.60	

第2表-9

		実 施 例							
		41		42		43		44	
配合	PI-No.	PI-19	PI-34	PI-19	PI-34	PI-20	PI-31	PI-20	PI-35
	混合比(wt%)	50	50	80	20	70	30	30	70
ビ-ル強度 (kgf/cm)	対427Df	2.20		2.00		2.30		1.40	
	対銅箔	1.90		1.80		2.00		1.20	
	対7μm箔	1.80		1.70		2.10		1.20	
	対シリコンエ	1.80		1.70		1.90		1.00	
	対カプトン	1.40		1.60		1.60		1.40	
	対CRC	1.70		1.70		1.80		1.50	
	対PR	1.50		1.70		1.80		1.60	
	対エポト	1.80		2.00		1.90		1.70	

【0064】（比較例）実施例1と同様の方法を用い第 40 は実施例1と同様の接着評価を行った結果を第3表に示す。

3表に示したポリイミド樹脂あるいはポリアミド酸樹脂の組み合わせと量比で比較例1～28のフィルム接着剤を作成を試みた。フィルム化可能であったものについて

【0065】

【表8】

第3表-1

		比 較 例									
		1		2		3		4		5	
配合	PI-No.	PI-8		PI-19		PI-22		PI-31		PI-101	
	混合比(wt%)	100		100		100		100		100	
ビ-ル強度 (kgf/cm)	対427D4	0.01		0.00		1.10		2.20		0.10	
	対銅箔	0.00		0.00		1.00		2.00		0.05	
	対7μ箔	0.00		0.00		1.00		2.00		0.02	
	対シリコン	0.00		0.00		1.00		1.90		0.00	
	対アト	2.00		1.50		0.00		0.00		0.00	
	対CRC	2.00		1.70		0.00		0.00		0.00	
	対PR	2.20		1.70		0.00		0.00		0.10	
	対エコート	2.50		2.00		0.05		0.10		0.15	

第3表-2

		比 較 例									
		6		7		8		9		10	
配合	PI-No.	PI-102		PI-1	PI-22	PI-1	PI-22	PI-6	PI-23	PI-12	PI-22
	混合比(wt%)	100		5	95	95	5	8	92	93	7
ビ-ル強度 (kgf/cm)	対427D4	0.10		1.20		0.05		1.20		0.15	
	対銅箔	0.10		1.00		0.00		1.00		0.05	
	対7μ箔	0.05		0.90		0.00		0.90		0.05	
	対シリコン	0.00		0.90		0.00		0.90		0.00	
	対アト	0.00		0.05		1.90		0.05		0.90	
	対CRC	0.00		0.10		2.00		0.10		1.00	
	対PR	0.10		0.10		2.10		0.10		1.20	
	対エコート	0.20		0.15		2.50		0.20		1.30	

第3表-3

		比 較 例									
		11		12		13		14		15	
配合	PI-No.	PI-1	PI-4	PI-10	PI-15	PI-21	PI-28	PI-26	PI-32	PI-101	PI-24
	混合比(wt%)	50	50	20	80	70	30	40	60	20	80
ビ-ル強度 (kgf/cm)	対427D4	0.01		0.05		2.00		2.20		2.10	
	対銅箔	0.00		0.00		1.50		1.90		1.60	
	対7μ箔	0.00		0.01		1.70		2.00		1.80	
	対シリコン	0.00		0.00		1.30		1.70		1.50	
	対アト	1.30		1.50		0.00		0.00		0.05	
	対CRC	1.40		1.70		0.00		0.00		0.10	
	対PR	1.40		1.80		0.00		0.05		0.10	
	対エコート	1.50		2.00		0.10		0.15		0.15	

【0066】

【表9】

第3表-4

		比 較 例									
		16		17		18		19		20	
配合	PI-No.	PI-102	PI-21	PI-103	PI-21	PI-104	PI-24	PI-105	PI-28	PI-8	PI-106
	混合比(wt%)	80	20	20	80	50	50	20	80	20	80
ビ-ル強度 (kgf/cm)	対427D1	2.20	不溶			不溶		不溶			不溶
	対銅箔	2.10									
	対アルミ箔	2.10									
	対シリコンエ	2.10									
	対アブソ	0.10									
	対CRC	0.10									
	対PR	0.10									
	対ビコート	0.20									

第3表-5

		比 較 例									
		21		22		23		24		25	
配合	PI-No.	PI-4	PI-107	PI-12	PI-108	PI-109	PI-32	PI-1	PI-110	PI-109	PI-110
	混合比(wt%)	20	80	60	40	50	50	50	50	50	50
ビ-ル強度 (kgf/cm)	対427D1		不溶		不溶	0.50		0.20		0.20	
	対銅箔					0.20		0.10		0.10	
	対アルミ箔					0.40		0.20		0.00	
	対シリコンエ					0.10		0.00		0.00	
	対アブソ					0.20		0.25		0.00	
	対CRC					0.20		0.30		0.20	
	対PR					0.20		0.40		0.20	
	対ビコート					0.30		0.50		0.30	

第3表-6

		比 較 例					
		26		27		28	
配合	PI-No.	PAA-1	PI-24	PI-19	PAA-2	PAA-1	PAA-2
	混合比(wt%)	50	50	50	50	50	50
ビ-ル強度 (kgf/cm)	対427D1		0.20		0.10		0.05
	対銅箔		0.01		0.00		0.00
	対アルミ箔		0.05		0.05		0.00
	対シリコンエ		0.00		0.00		0.00
	対アブソ		0.05		0.10		0.00
	対CRC		0.10		0.10		0.00
	対PR		0.10		0.20		0.00
	対ビコート		0.20		0.30		0.20

【0067】（比較例1～6）比較例1～6のように2種のポリイミド樹脂を混合せずに単独で用いると無機材料、耐熱性材料のいずれかもしくは両方との接着力が低下した。

【0068】（比較例7～10）比較例7～10のように2種のポリイミド樹脂の混合比が前記の量比を外れると無機材料、耐熱性材料のいずれかとの接着力が低下した。

【0069】（比較例11～16）比較例11～16のように2種のポリイミド樹脂を混合していてもいずれかのポリイミド樹脂が前記の構造のものと異なっている場合、無機材料、耐熱性材料のいずれかとの接着力が低下した。

【0070】（比較例17～22）比較例17～22のように2種のポリイミド樹脂のいずれかが前記の構造のものと異なっていたり、前記の量比を外れて溶解性が低

下した場合は混合、フィルム化が不可能であった。

【0071】（比較例23～28）比較例23～28のように2種のポリイミド樹脂のいずれかあるいは両方のイミド化が不十分であったり、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸樹脂であったりしてイミド化率が前記の範囲を外れる場合、無機材料、耐熱性材料の両方との接着力が低下した。

【0072】

【発明の効果】本発明によれば金属、セラミック等の無機素材およびポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、エポキシ、フェノール等の耐熱性樹脂素材の両方への接着性に優れた、ポリイミド樹脂を主たる構成成分とするフィルム接着剤を提供することが可能である。また耐熱性に優れ、高温で接着する場合においても分解などで発生するガスによる接着不良、外観不良を最小限に抑えることが可能である。またタックのないフィルムとし

て使用することができるので連続作業性やクリーンな環境を必要とする場合に非常に有効である。このため高信

頼性と耐熱性を要求するエレクトロニクス用材料として工業的に極めて利用価値が高い。